

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) PATENT APPLICATION PUBLICATION GAZETTE (A)

(19) Patent Office of Japan (JP)

(11) Patent Publication No.:

60 - 97551

(43) Publication Date: 5/31/1985

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	Ind. Mark	Processing No.
H 01 M 4 / 42		2117 - 5H
// C 22 C 18 / 00		6411 - 4K

Examination Status: Unexamined; Number of Claims: 1 (3 Total Pages)

(54) Title of Invention: Zinc Electrode for Alkaline Storage Battery

(21) Application No.: 58 - 205638

(22) Application Date: 10/31/1983

(72) Inventor: Sanehiro Furukawa

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(72) Inventor: Shuzo Murakami

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(71) Applicant: Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(74) Representative: Shizuo Sano, Patent Attorney

SPECIFICATIONS

1. Title of Invention

Zinc Electrode for Alkaline Storage Battery

2. Scope of Claims

(1) A zinc electrode, for use in an alkali storage battery, which uses a indium - thallium - zinc alloy powder as its active material.

3. Detailed Description of Invention

(a) Field of Industrial Use

The present invention is related to a zinc electrode for use in alkaline storage batteries such as nickel - zinc storage batteries, silver - zinc storage batteries, or the like.

(b) Prior Art

The zinc that is used as the active material in negative electrodes is highly beneficial since it possesses a high energy density per weight unit and is relatively inexpensive. Nevertheless at the time of discharge, zinc is released into the alkaline electrolyte and this becomes zinc ion, and when charged this zinc ion electro crystallizes

in a dendritic or spongy form on the surface of the zinc electrode. Repeated charges separate the electro crystallized zinc from the electrode to produce internal short circuits which shorten the cycle life of the battery.

In order to improve this point, even to the slightest degree, one could control the electrolyte to eliminate the free particles therein, thus inhibiting the dissolution of the zinc electrode. This improvement would greatly increase the cycle life, but when coarse metallic zinc particles are mixed into the active material for the negative electrode, these coarse particles become the nucleus for zinc crystallization which in turn causes short circuiting with the positive electrode during the cycle.

The use of a mixture of metallic zinc and zinc oxide with smaller particles as the active zinc material is a well known method. Nevertheless, the metallic zinc used in prior art has a particle size of several tens to several hundred  $\mu$ , and since the particle size of the metallic zinc is comparatively larger than the particle size of the zinc oxide, the metallic zinc and zinc oxide do not form a uniform mixture. From the get go the large particle size of metallic zinc forms dendrites, but the coarse metallic zinc particles further hasten the development of dendrites.

In response to this problem, Japan Patent Publication No. 58 - 58867 proposed the use an active material consisting of metallic zinc powder and zinc oxide powder with particle diameters defined as 1 to 6  $\mu$  and 0.1 to 0.5  $\mu$  respectively. The controlling of the particle size prevents the enlarging of the active material crystals during charging and discharging while controlling the deformation of the electrode, to reduce the loss of capacity and improve the cycle life of the battery. Nevertheless, over the long term of the charge and discharge cycle, the regulated zinc particles gradually enlarge and concentrate, causing non-uniform electro crystallization and resulting in an internal short circuit between the positive and negative electrodes. This limits the improvement which can be made to the cycle life of the battery.

(c) Purpose of Invention

The purpose of the present invention is to further extend the cycle life of a storage battery by inhibiting the enlarging and high densification of the zinc particles.

(d) The alkaline battery zinc electrode of the present invention is unique in that it uses an indium - thallium - zinc alloy powder, consisting of indium, thallium and metallic zinc powder, as the its active material, and the metals attached in the alloying allow this metallic zinc powder to effectively prevent the enlarging of zinc particles. Furthermore, the controlling of the particle size of said metallic zinc powder to between 1 and 6  $\mu$ , ad the controlling of the particle size of the indium - thallium - zinc alloy powder to between 0.1 and 0.5  $\mu$ , inhibits the formation of dendrites and extends the cycle life of the battery.

(\*) Example Embodiments

Metallic zinc powder with a particle size between 1 and 6  $\mu$  is stirred and reacted in a mixture of 5 to 7% indium acetate solution and 5 to 7% thallium acetate solution for 10 minutes, then repeatedly rinsed with water 5 to 8 times. Next acetone is added thereto then removed, and the mixture is then desiccated to produce indium - thallium - zinc alloy particles with 5% by weight indium and thallium added thereto.

Next, 5 parts by weight of poly tetra fluoro ethylene dispersion (60% concentration) and 50 parts by weight water are added to and mixed with a powder mixture which contains 100 parts by weight of zinc oxide powder with a particle size of between 0.1 and 0.5  $\mu$ , 10 parts by weight of the aforementioned indium - thallium - zinc alloy powder, and 2 parts by weight of mercurial oxide. The resulting mixture is pressure rolled into a sheet, and copper or other conductors are applied by pressure rolling and pressure adhesion to both sides to produce the zinc electrode of the present invention. Nickel - zinc storage battery (A) is produced by combining this zinc electrode and a publicly known sintered nickel electrode. Fig. 1 is a cross sectional view of this storage battery. In this Figure, (1) represents the zinc electrode, (2) represents the nickel electrode, (3) represents a separator, (4) represents a storage liquid layer, (5) represents the battery casing, (6) represents the battery casing lid, and (7) and (8) represent the positive and negative electrodes.

While the several tens to several hundred  $\mu$  metallic zinc powder as contained in the prior art is melted under a reduction atmosphere and sprayed through a nozzle to form the electrode, the 1 to 6  $\mu$  metallic zinc powder used in the zinc electrode of the present invention is melted under a reduction atmosphere, then evaporated and condensed to form the electrode.

For comparison sake, we prepared a nickel - zinc storage battery using the same methods as above, by preparing a comparison example zinc electrode using the same methods as above but replacing said indium - thallium - zinc alloy particles with a metallic zinc with a particle size of between 1 and 6  $\mu$ .

Fig. 2 illustrates the charge and discharge cycle characteristics for storage battery (A) which incorporates the zinc electrode of the present invention, and comparison storage battery (B), with initial capacity set as 100. The charge and discharge conditions called for a five hour charge at 400 mA, and a discharge at 500 mA until the battery voltage reached 1.0 V, at which point the discharge was discontinued.

According to Fig. 2, the cyclical characteristics of the storage battery incorporating the zinc electrode of the present invention (A) showed a significant improvement over the cyclical characteristics for comparison battery (B).

This is because the storage battery which incorporated the zinc electrode of the present invention used indium and thallium to effectively prevented the enlarging of zinc electrode particles, and inhibit the formation of dendrites, thus increasing the hydrogen overvoltage and controlling the electrical discharge. In addition, the indium and thallium form a rigid alloy with the zinc so that the indium and thallium do not peel or separate from the zinc during the charge and discharge cycle over the long term, resulting in a constant cyclical improvement.

In the Example Embodiment an indium acetate solution and thallium acetate solution were used to produce the indium - thallium - zinc alloy, however as long as indium and thallium are used, these may otherwise be dissolved in hydrochloric acid or the like.

#### (e) Effect of Invention

As explained above, the zinc electrode of the present invention uses an indium - thallium - zinc alloy powder as its active material and as such prevents the enlarging of active material crystals on the negative electrode caused by the charge and discharge

cycle, and inhibits the deformation of the zinc electrode. This furthers the cycle life of a storage battery which incorporates this zinc electrode, and the present invention has a high industrial value.

#### 4. Brief Description of Drawings

Fig. 1 is a cross sectional view of the storage battery that uses the zinc electrode of the present invention. Fig. 2 compares the cyclical characteristics of the storage battery incorporating the zinc electrode of the present invention (A) and the comparison battery (B).

(1) ... Zinc Electrode, (2) ... Nickel Electrode, (3) ... Separator, (4) ... Storage Fluid Layer, (5) ... Battery Casing, (6) ... Battery Casing Lid, (7) and (8) ... Positive and Negative Electrodes.

Applicant: Sanyo Electric Co., Ltd.

Representative: Shizuo Sano, Patent Attorney [Seal]

Fig. 1

Fig. 2

Vertical axis: Capacity (%)

Horizontal axis: Number of Cycles

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-97551

⑬ Int. Cl.

H 01 M 4/42  
// C 22 C 18/00

識別記号

庁内整理番号

2117-5H  
6411-4K

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ蓄電池用亜鉛極

⑯ 特 願 昭58-205638

⑰ 出 願 昭58(1983)10月31日

⑱ 発 明 者 古 川 修 弘  
⑱ 発 明 者 村 上 修 三  
⑲ 出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 佐 野 静 夫

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
守口市京阪本通2丁目18番地

明 細 書

1. 発明の名称 アルカリ蓄電池用亜鉛極

2. 特許請求の範囲

(1) インジウム-タリウム-亜鉛合金粉末を活物質とすることを特徴とするアルカリ蓄電池用亜鉛極。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明はニッケル-亜鉛蓄電池、銀-亜鉛蓄電池などの様なアルカリ蓄電池に用いられる亜鉛極に関する。

(ロ) 従来技術

負極活物質としての亜鉛は、単位重量あたりのエネルギー密度が大きく且つ安価である利点を有する反面、放電時に亜鉛がアルカリ電解液に溶出して亜鉛酸イオンとなり、充電時にその亜鉛酸イオンが亜鉛極表面に樹枝状或いは海綿状に電析するため充放電を繰返すと電析亜鉛がセパレータを貫通して対極に接して内部短絡を惹起するためサイクル寿命が短い欠点がある。

この点を少しでも改善するために電解液を規制することにより遊離の電解液をなくし、亜鉛極の溶解を極力抑えることが考えられる。この改善案はサイクル寿命を大巾に引き延ばすことが可能であるが、負極活物質中に金属亜鉛の粗大な粒子が混入されていると、この粗大粒子が核となり、亜鉛の結晶が生長し易くサイクル途中で正負電極間に内部短絡を起し易い問題点がある。

而して亜鉛活物質として金属亜鉛と、金属亜鉛より径の小さい酸化亜鉛の混合物を使用することが知られている。しかしながら従来から使用されている金属亜鉛は数十μ乃至数百μの粒子径であり、一方酸化亜鉛は十分の数十μの粒子径であり、金属亜鉛の粒子径が酸化亜鉛の粒子径に比し特に大きいので、金属亜鉛と酸化亜鉛が均一に混合しない。元々金属亜鉛は粒子径が大きいのでデンドライド発生の核となり、金属亜鉛の粗大粒子にデンドライドが早く成長する等の問題がある。

そこでかかる問題に対処すべく特開昭58-168867号に活物質である金属亜鉛粉末及び酸

化亜鉛粉末の粒子径を夫々1乃至6 $\mu$ 及び0.1乃至0.5 $\mu$ に規制して用いることを提案した。このように粒子径を規制することにより、充放電サイクルによる活物質の結晶径の粗大化を防止すると共に極板変形を抑制し、容量減少を僅少にして電池のサイクル寿命を向上することができる。ところが、充放電サイクルがより長期にわたると、粒径が規制されていた亜鉛粒子が徐々に粗大化して高密度化するようになり、その結果不均一な電析が生じ正負電極間に内部短絡を引き起こし電池サイクル寿命の向上にも限界があることがわかった。

#### (h) 発明の目的

本発明はかかる点に鑑み亜鉛粒子が粗大化して高密度化することを抑制して、蓄電池に使用した際のサイクル寿命をより一層向上せしめんとするものである。

#### (二) 発明の構成

本発明のアルカリ蓄電池用亜鉛極は、インジウム及びタリウムと金属亜鉛粉末よりなるインジウ

10重量部及び酸化水銀2重量部の混合粉末にポリテトラフルオロエチレンのデスバージョン(濃度60%)5重量部及び水50重量部を加え剪断力を与えつつ混練する。こうして得られた混練物を圧延ローラによりシート状にし、鋼等の集電体に両面に当接させ圧延・圧着して本発明の亜鉛極を得る。この亜鉛極と公知の焼結式ニッケル極とを組み合わせてニッケル-亜鉛蓄電池(A)を作成した。第1図はこの蓄電池の断面図である。この図面に於いて、(1)は亜鉛極、(2)はニッケル極、(3)はセパレータ、(4)は保液層、(5)は電槽、(6)は電槽蓋、(7)(8)は正負極端子である。

尚、従来技術で記載した数十 $\mu$ 乃至数百 $\mu$ の金属亜鉛粉末は還元雰囲気中で金属亜鉛を一旦溶融してノズルから噴霧状に吹き飛ばして製造するものであるのに対し、本発明の亜鉛極に用いられた1~6 $\mu$ の金属亜鉛粉末は還元雰囲気中で金属亜鉛を溶融した後蒸発させ、それを凝縮したものである。

比較のため前記インジウム-タリウム-亜鉛合

ム-タリウム-亜鉛合金粉末を活物質とすることの特徴とし、金属亜鉛粉末に付着合金化した金属により亜鉛微粒子の粗大化を有効に防止するものであり、前記金属亜鉛粉末の粒子径を1乃至6 $\mu$ に規制してなるインジウム-タリウム-亜鉛合金粉末と共に粒子径が0.1乃至0.5 $\mu$ に規制された酸化亜鉛粉末を亜鉛活物質とすることにより、デンドライドの発生がより一層抑制されサイクル寿命が向上するものである。

#### (\*) 実施例

濃度が夫々5~7%の硝酸インジウム溶液及び硝酸タリウム溶液の混合溶液に、粒子径1~6 $\mu$ の金属亜鉛粉末を入れて10分間スターラーで攪拌反応させた後、水洗を5~8回繰り返して行なう。次いでアセトンを加えた後これを除去した状態で乾燥して、インジウム及びタリウムが重量比で約5%添加されたインジウム-タリウム-亜鉛合金微粒子を作成した。

次に粒子径0.1~0.5 $\mu$ の酸化亜鉛粉末100重量部、前記インジウム-タリウム-亜鉛合金微粒子

合金微粒子に代えて粒子径1~6 $\mu$ の金属亜鉛粉末を用い、その他は前記亜鉛極と同一で比較例の亜鉛極を作成し、前述と同様にしてニッケル-亜鉛蓄電池(B)を作成した。

第2図は本発明による亜鉛極を用いた蓄電池(A)と比較電池(B)の充放電サイクル特性図であり、初期放電容量を100として示す。充放電条件は400mAで5時間充電した後、500mAで放電し電池電圧が1.0Vに達する時点で放電停止するものである。

第2図より本発明による亜鉛極を用いた蓄電池(A)のサイクル特性が、比較電池(B)のサイクル特性に比し改善されたことがわかる。

この理由を考察するに、本発明による亜鉛極を用いた蓄電池は亜鉛微粒子に付着合金化したインジウム及びタリウムが亜鉛微粒子の粗大化を有効に防止してデンドライドの発生を抑制し、また水素過電圧を高め、自己放電を抑制したと考えられ、更にインジウム及びタリウムと亜鉛は強固な合金を作るため、より長期にわたる充放電サイク

ルに於いてもインジウム及びタリウムが亜鉛から脱離あるいは剥離することがなく前述の効果を持続するためサイクル特性が向上したものと考えられる。

尚、実施例ではインジウム-タリウム-亜鉛合金を作成する際に硝酸インジウム溶液及び硝酸タリウム溶液を用いたが、インジウム及びタリウムを溶解させるものであればよく、他にインジウム及びタリウムを塩酸にて溶解してなる溶液等が考えられる。

#### (ハ) 発明の効果

以上の如く本発明の亜鉛極は、活物質にインジウム-タリウム-亜鉛合金粉末を用いたものであるから、充放電サイクルによる負極活物質の結晶径の粗大化を防止すると共に、亜鉛極の変形を抑制することができ、蓄電池に使用した際にサイクル寿命をより一層向上せしめることができ、工業的価値大なるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による亜鉛極を用いた蓄電池の

断面図、第2図は本発明による亜鉛極を用いた蓄電池(A)と比較電池(B)の充放電サイクル特性図である。

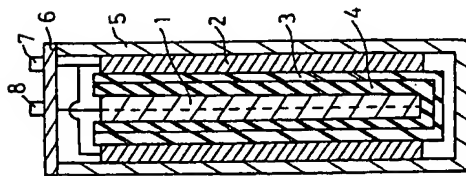
(1)…亜鉛極、(2)…ニッケル極、(3)…セパレータ、(4)…保液層、(5)…電槽、(6)…電槽蓋、(7)(8)…正負極端子。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 佐野 静夫



第1図



第2図

